

# METHOD AND APPARATUS FOR PRODUCING NITROGEN BY COMBINED GAS PERMEATION AND ADSORPTION

**Publication number:** FR2722114

**Publication date:** 1996-01-12

**Inventor:** BARBE CHRISTIAN

**Applicant:** AIR LIQUIDE (FR)

**Classification:**




**- International:** *B01D53/04; B01D53/22; C01B21/04; B01D53/04; B01D53/22; C01B21/00;* (IPC1-7): B01D61/58; B01D53/02; B01D53/22

**- European:** B01D53/22W; C01B21/04D4B; C01B21/04D4D

**Application number:** FR19940008450 19940708

**Priority number(s):** FR19940008450 19940708

**Also published as:**

 WO9601679 (A1)  
 EP0717656 (A1)  
 EP0717656 (A0)

**Report a data error here**

## Abstract of **FR2722114**

A method for producing high-purity nitrogen by separating a nitrogen- and oxygen-containing gas mixture in a permeation separation apparatus (9) and feeding the resulting nitrogen-enriched gas into an adsorption apparatus (A, B). Part of the residual gas in the adsorption apparatus may be recycled by mixing it with the mixture to be separated or using it as a scavenging gas in the permeation separation apparatus (9).

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



## Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

The present invention relates to a process and a generating station of nitrogen and more particularly to a process and a generating station of nitrogen with high purity by gas permeation and adsorption combined.

The production of nitrogen by a generator installed in the vicinity immediate of the place of use is necessary for increasingly many applications. Technologies currently used, called "noncryogenic technologies", are of two types: gas permeation on polymeric membrane and adsorption, generally on activated carbon for kinetic purpose.

These two technologies took a significant place on the market for all the applications where the maximum content tolerated oxygen lies between 5 and 0,5%. Technology using the gas permeation is generally preferred for the lower flows, more raised oxygen contents and the mobile applications, whereas the technology of adsorption is preferred for the fixed applications to stronger flow and higher purity.

<RTI ID=1.1> II< /RTI> was proposed means making it possible to produce nitrogen lower in oxygen by these same technologies. One can quote for example separation by cascade of membranes with two, even three stages (US 4.894.068 US 4.119.417, US 5.240.471, US 5.102.432), and the separation using of the PSA (Swing Adsorption Presses) with modified long cycles described in EP-A- 466.093.

One can associate at the first stage of separation carried out either by membrane, or by adsorption, a stage of catalysis by hydrogen oxidation (déoxo), as described for example in EP-A- 0.335.418A.

EP-A-0.537.614 described a process of production of nitrogen from waste of an PSA-oxygen, using a stage of permeation.

All described processes <RTI ID=1.2> above< /RTI> were only one poor success on the market because they are, in general, not very economic.

At the time of conference ICOM from August 1993 in Heidelberg, one presented a diagram entitled "Membrane PSA hybrid for N2 production". This diagram shows a system of production of nitrogen with 99,9% starting from the compressed air in which the air is purified initially by a membrane, the nonperméat of the membrane being sent to a PSA which produces pure nitrogen.

When a bottle <RTI ID=2.1> du PSA< /RTI> of the diagram becomes saturated with oxygen, one depressurizes it by sending waste gas retained in the bottle to a tank-plug (raw wool tank) and then one recycles gas of the tank by mixing it with the air of food intended for the compressor.

The instantaneous output of waste gas emitted by the bottle saturated with oxygen with a PSA nitrogen is very strongly variable in time.

The expert knows that so that a PSA nitrogenizes on coal functions correctly, one needs that the passage of the pressure of balancing to the atmospheric pressure is done in less than five seconds and, preferably, in less than three seconds. In the case of the diagram suggested, that means that the waste gas tank-plug should be of big size to avoid slowing down the depressurisation of the bottle. Its size must also be such as the pressure at the end of the regeneration is close to the atmospheric pressure to ensure a good level of regeneration of the adsorbent.

In practice, these conditions are impossible to realize economically.

▲ top In the field of the production of pure hydrogen, <RTI ID=2.2> EP-A-0241.313< /RTI> reveal a process including/understanding a first stage of separation by permeation, followed by a second stage of separation by adsorption, the perméat of the first stage being sent to a PSA whose waste one is recycled and mixed with gas to treat. However, this process would not be used for the production of ultrapure nitrogen, starting from a mixture of nitrogen and oxygen, because the nitrogen "permée" less than oxygen.

The purpose of the invention is to produce nitrogen with high purity in a way more economic than the noncryogenic processes.

By examining the respective characteristics of the processes of separation by permeation and adsorption, one can release some general observations: - the gas permeation is particularly powerful for the low rates of deoxygenation, i.e. ranging between 2 and 10; it is supported by the high working pressures and it adapts without problems to a moisture content substantial to the air to food while producing a very dry gas; <RTI ID=3.1> - I' adsorption,< /RTI> especially of type PSA on activated carbon, is powerful for the average rates of deoxygenation, i.e. ranging between 10 and 200, the performance is optimum for a moderate supply pressure (8 bar approximately), I' increase in the working pressure does not bring significant profit, a moisture content substantial of the air of food has a negative effect on the performances and can even require a preprocessing of the air in the extreme cases.

The solution of principle proposed consists of a treatment of a gas mixture of supply two stages.

For this purpose, the process according to the invention is a process of production of nitrogen starting from a gas mixture to deal with oxygen and of nitrogen including/understanding a first stage of separation of the mixture by gas permeation to produce an enriched gas nitrogenizes some and a gas enriched out of oxygen followed by a second stage by separation of gases enriched out of nitrogen by adsorption by oxygen, characterized in that when the apparatus of adsorption becomes saturated, one sends a first part of waste gas retained in the apparatus of adsorption to the atmosphere and one recycles a second part of this waste gas at the first stage of separation.

Preferably, one sends the first part of gas to the atmosphere before recycling the second part of gas.

<RTI ID=3.2> II< /RTI> are preferable that the first part of waste gas is richer in oxygen than the second part of this gas. If possible, the first part is richer in oxygen than the gas mixture to treat and the second part is as rich, or less rich in oxygen as this gas mixture.

In order to recycle this second part of waste gas, one can mix it with the gas mixture to treat, preferably before a preliminary stage of compression of this mixture.

One can also recycle this second part of waste gas by using it to sweep at least a unit of membranes used for the first stage of separation.

In a more complex process, one recycles a first fraction of the second part of waste gas like gas circulating and one recycles a second fraction of the second part by mixing it with gas to be treated.

In <RTI ID=4.1> one< /RTI> and the other case of recycling, the waste one of the stage of adsorption has an oxygen content which varies

periodically in the course of the time, consequently the rate of feed of the membrane, which is made of a mixture of air and waste, will have an oxygen content which will vary periodically in the course of time. In the same way, the flow of the non-perméat produces by the membrane will periodically have a variable oxygen content in the course of time, if this flow is maintained constant. One will be able advantageously to envisage a stage of analysis of the purity of the nonperméat, and to vary the flow of racking in order to maintain this purity constant. More advantageously still, one will be able to envisage a stage of delayed-action of the introduction of the non-perméat towards the PSA while seeking to make coincide the moment when the oxygen content of this gas is maximum and the moment when a bottle of coldly regenerated adsorption is brought into service.

According to other characteristics, the rate of deoxygenation of gas enriched out of nitrogen is included/understood between 2 and 20 and preferably between 4 and 10.

One can envisage a stage of cooling of gas enriched out of nitrogen between the stages by gas permeation and adsorption, in order to optimize the temperatures of treatment for the two stages of separation.

The invention also has as an aim a generating station of nitrogen starting from a gas mixture of oxygen and nitrogen to be treated including/understanding: - a first apparatus of separation by permeation; - a second apparatus of separation by adsorption; - means to send the mixture to be treated with the first apparatus, - means to send the non-perméat first apparatus to second <RTI ID=4.2> /RTI< apparatus> - means to evacuate a waste gas of the second apparatus, characterized in that it includes/understands of the means to send a first part of waste gas to the atmosphere, and means to recycle a second part of waste gas to the first apparatus.

The installation can include/understand means to mix the second part with the mixture to be treated, of the means to send the second part in counter-current to the side of permeation of at least a unit of membrane of the first apparatus to be used as circulating gas, or both.

If the second part of waste gas is used as circulating gas and is also mixed with the mixture to treat, it is preferable to envisage means to send a first fraction of the second part to be used as circulating gas and means to send a second fraction of this second part to be mixed with gas to treat, the first fraction being richer in oxygen than the second.

Preferentially, I' installation includes/understands a means of cooling of gas enriched out of nitrogen between the first and the second apparatus. The installation is built in an advantageous way so that the time of course of a molecule of the second part of waste gas between the exit of the apparatus of adsorption and the entry of the aforesaid apparatus is on average equal to a time of semi-cycle of the aforesaid apparatus, decreased of a time of balancing and a time of venting of the first part of waste gas.

Several examples of implementation of the invention now will be described compared to the annexed drawings, on which: - figures 1 to 7 schematically represent generating stations of nitrogen with high purity in conformity with the invention.

The generating station of nitrogen represented on figure 1 makes it possible to produce 50 Nm<sup>3</sup> per hour of nitrogen containing less than oxygen 0,05%. The installation includes/understands primarily a compressor of air 1, coalescence 3 filters, an activated carbon filter 5, a means of heating 7, a unit of membrane 9 and one PSA A, B, equipped with two adsorbours furnished with activated carbon for kinetic purpose.

After a stage of pre-filtering (nonillustrated), I' air is compressed by a compressor of the type with screw lubricated with a pressure from 8 to 13 bar.

The air is then de-oiled in a traditional chain comprising of one the activated carbon filter and coalescence 3 filters; it is heated at an optimal temperature for the gas permeation (of 30 to <RTI ID=6.1> 70 ° C /RTI> according to cases') by a means of heating 7. In this example, the air is heated electrically.

<RTI ID=6.2> II< /RTI> could also be heated by direct or indirect recovery of heat of compression or by vapor.

The air is then partially deoxygenized in a unit of membranes 9, with a rate of deoxygenation between 4 and 7. This unit of membranes 9 comprises a module with hollow fibres, for example. The perméat of the membrane unit is sent to the atmosphere, the non-perméat, (the gas enriched out of nitrogen), being sent to a valve 19 controlled by an analyzer 23 so as to fix the oxygen content of gas enriched out of nitrogen at a given level (10% of oxygen, for example). This gas is simultaneously dried by the unit of membrane, and it is thus available to a moisture content lower than 10 ppm. Its pressure lies between 7 and 12 bar and its temperature between 30 and <RTI ID=6.3> 60 ° C.</RTI> the air is brought back to a temperature close to ambient or lower before the second stage.

In a second stage of separation by adsorption, I' air is brought back to a temperature of <RTI ID=6.4> 20 ° C /RTI> approximately then deoxygenized by adsorption in a PSA equipped with two adsorbours (A, B) furnished with activated carbon, as described in EP-A-554.805, for example.

The PSA functions typically with a cycle time 60 seconds, close to the cycle times for the PSA supplied with the air.

The nitrogen is produced with a variable purity and is thus stored in a tank-plug 17 before being sent to the customer.

During the cycle, I' adsorbtor which receives the gas enriched out of nitrogen becomes increasingly charged out of oxygen up to the point where the gas produced by the PSA starts to grow rich out of oxygen. At this time, one closes the valves of exit of the PSA and one begins the phase of balancing, which has for effect to reduce the pressure of the adsorbtor from 8 to 4,5 bar, the waste gas enriched out of oxygen leaves the PSA then and, for a first period of depressurisation of approximately 3 seconds, this waste gas passes through the open valve 13 in a silencer 15 to be then sent to the atmosphere. One continues to depressurize by sending waste gas to the atmosphere until its oxygen purity becomes lower than that of the ambient air and then, one closes valve 13 controlled by a timer and one opens valve <RTI ID=6.5> It< /RTI> to recycle the waste one in I' aspiration of compressor 1 so that he mixes with the air to separate. It is advantageous to stop the recycling of waste before the end of the phase of depressurisation by closing the valve of exit of the adsorbtor in order to preserve relatively pure nitrogen in the adsorbtor.

The Applicant noted during the analysis that the composition of waste gas put at the air during the phase of depressurisation was initially rich in oxygen, about 30% for example, and that then this oxygen content drops to reach values lower than 1% at the end of the depressurisation. The Applicant thus decided to divide this waste gas into two parts by using a timer, the first with an oxygen purity higher than that of the air, and thus to reject, and the second, which follows it, with a purity lower than that of the air, this second part being thus recycled in the installation of separation.

It is also noted that the instantaneous waste gas rate per hour of depressurisation is very high during the first second and appreciably weaker during the remainder of the phase.

This recycling of the second left waste gas has obviously an effect to vary the oxygen content of gas of food or circulating gas of the unit of membrane, since the oxygen content of the second part of waste is recurrently variable.

However, on its side, the PSA nitrogen is ready to treat an impure gas of food at the beginning of phase of production when the bottles have been just regenerated that at the end of the phase of production (when the oxygen face tends to leave). The Applicant thus envisages a means to ensure that the enriched gas nitrogenizes some impurest arrives at the PSA at the beginning of phase of production of cycle PSA. Thus, one chooses the time of course of a molecule of the second part of waste gas between the exit and the entry of the apparatus of adsorption to be on average equal to the time of semi-cycle of the decreased apparatus of the time of balancing and the time of venting of the first part of waste gas.

Obviously, the speed of the molecules varies with time, those outgoing in the last of the apparatus doing it more slowly.

One sees on figure 2 that the purity of this gas enriched out of nitrogen can be also controlled indirectly by a flow control valve 19A which fixes the tapped flow.

However, as one sees it on figure 3, it is not imperative to control the purity of gas enriched out of nitrogen produced by the unit by membrane 9. The tapped flow of the membrane in this diagram is fixed on average by a plate at openings 19B, so that the flow varies recurringly between two extreme values fixed by the variations of pressure at the entry of the PSA (A, B).

Figures 4 to 6 show figures 1 to 3 with the addition of an intermediate capacity 21 intended to introduce the time lag necessary to synchronization between the content of exit of oxygen membrane of gas enriched out of nitrogen at exit by the unit by membrane 9 and PSA (A, B) cycles it. This capacity 21 which ensures the time lag calculated gas enriched out of nitrogen feeding the PSA does not ensure a homogenisation of this gas. The capacity is carried out by a length of piping, which ensures at the same time a cooling of gas by contact with the atmosphere. However, this capacity 21 could also be a container provided with internal baffles.

In the alternative of figure 7, one sees that instead of recycling the second part of waste gas to the aspiration of compressor 1, this second part has as a function to sweep the side perméat unit of membrane 9. This sweeping causes to reduce the pressure partial of oxygen on the side perméat of the unit of membrane and thus to facilitate separation, since the second part of waste gas contains a low oxygen content (typically lower than 10%).

The contents of this second part nevertheless will vary recurringly, from where a light variation of content of nitrogen gas enriched produced by the unit by membranes 9 during the end of the phase of depressurisation.

One could conceive situations where the unit of membrane 9 is replaced by a plurality of units of membranes. In this case, the waste gas could be used to sweep one or some of these units.

<RTI ID=9.1> II< /RTI> is clear that <RTI ID=9.2> one< /RTI> could divide the second part of waste gas into two parts in order to mix a fraction with gas to be treated, the remaining fraction being used like circulating gas. This provision is indicated on figure 7 in dotted lines. In this case, one would choose to send a first fraction richer in oxygen and with flow more raised by control 17A to be mixed with gas to treat and a second fraction less rich in oxygen and with low flow by control 17B, to be used as circulating gas. As the oxygen content and the flow of the second left waste gas decrease with time, preferably, the first fraction is that which leaves the adsorber initially, followed second fraction, division being regulated by a timer.

Whereas if one envisages here to divide the first and the second part of waste gas by using a timer to reject the part which leaves initially the PSA and to recycle that which leaves then, one could divide the parts of another manner. In the alternative of figure 7, one sees that control 17B is partially closed by an opening gauged 12.

In this way, the major part of waste gas (the first part) passes to the silencer 15 which presents weak pressure losses. In <RTI ID=9.3> same< /RTI> time, a minor part (the second part) cross the opening gauged 12 to be recycled.

Although the apparatus of adsorption describes here is an apparatus of type PSA, one could consider the use of an apparatus of type TSA (Temperature Swing Adsorption).

In order to maximize the quantity of nitrogen sent at the stage of separation by adsorption, one could use at least two units of membranes to carry out separation by permeation of the gas mixture, the perméat of the first unit being sent to the second unit and the nonperméat of this one being mixed with the non-perméat first unit before being introduced into the system of adsorption.

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 722 114

(21) N° d'enregistrement national : 94 08450

(51) Int Cl<sup>6</sup> : B 01 D 61/58, B 01 D 53/22, 53/02, C 01 B 21/04

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 08.07.94.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 12.01.96 Bulletin 96/02.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule.*

(60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

(71) Demandeur(s) : L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME  
POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES  
PROCEDES GEORGES CLAUDE — FR.

(72) Inventeur(s) : BARBE CHRISTIAN.

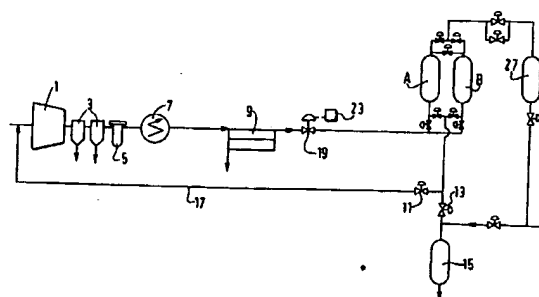
(73) Titulaire(s) : .

(74) Mandataire :

(54) PROCEDE ET INSTALLATION DE PRODUCTION D'AZOTE PAR PERMEATION GAZEUSE ET ADSORPTION COMBINEES.

(57) Dans un procédé de production d'azote à haute pureté, on sépare un mélange gazeux contenant de l'azote et de l'oxygène dans un appareil de séparation par perméation (9) et on envoie le gaz enrichi en azote ainsi produit à un appareil d'adsorption (A, B).

On recycle une partie du gaz résiduaire de l'appareil d'adsorption soit en la mélangeant avec le mélange à séparer, soit en l'utilisant comme gaz de balayage pour l'appareil de séparation par perméation (9).



FR 2 722 114 - A1



La présente invention est relative à un procédé et à une installation de production d'azote et plus particulièrement à un procédé et à une installation de production d'azote à haute pureté par perméation gazeuse et adsorption combinées.

5 La production d'azote par un générateur installé à proximité immédiate du lieu d'utilisation est requise pour des applications de plus en plus nombreuses. Les technologies actuellement utilisées, dites "technologies non cryogéniques", sont de deux types : la perméation gazeuse sur membrane polymère et l'adsorption, généralement sur charbon  
10 actif à effet cinétique.

Ces deux technologies ont pris une place significative sur le marché pour toutes les applications où la teneur maximale tolérée en oxygène est comprise entre 5 et 0,5 %. La technologie utilisant la perméation gazeuse est généralement préférée pour les débits plus faibles,  
15 les teneurs en oxygène plus élevées et les applications mobiles, alors que la technologie d'adsorption sera préférée pour les applications fixes à plus fort débit et plus haute pureté.

Il a été proposé des moyens permettant de produire de l'azote plus pauvre en oxygène par ces mêmes technologies. On peut citer par  
20 exemple la séparation par cascade de membranes à deux, voire trois étages (US 4.894.068 ; US 4.119.417 ; US 5.240.471 ; US 5.102.432), et la séparation utilisant des PSA (Pressure Swing Adsorption) à cycles longs modifiés décrits dans EP-A- 466.093.

On peut adjoindre à la première étape de séparation réalisée soit  
25 par membrane, soit par adsorption, une étape de catalyse par oxydation d'hydrogène (déoxo), tel que décrit par exemple dans EP-A- 0.335.418A.

EP-A-0.537.614 décrit un procédé de production d'azote à partir d'un résiduaire d'un PSA-oxygène, utilisant une étape de perméation.

Tous les procédés décrits ci-dessus n'ont connu qu'un succès  
30 médiocre sur le marché car ils sont, en général, peu économiques.

Lors de la conférence ICOM de août 1993 à Heidelberg, on a présenté un schéma intitulé "Membrane PSA hybrid for N<sub>2</sub> production". Ce schéma montre un système de production d'azote à 99,9 % à partir de l'air comprimé dans lequel l'air est épuré d'abord par une membrane, le non-  
35 perméat de la membrane étant envoyé à un PSA qui produit l'azote pur.

Quand une bouteille du PSA du schéma devient saturée en oxygène, on la dépressurise en envoyant le gaz résiduaire retenu dans la bouteille à un réservoir-tampon (surge tank) et ensuite on recycle le gaz du réservoir en le mélangeant avec l'air d'alimentation destiné au compresseur.

5 Le débit instantané de gaz résiduaire émis par la bouteille saturée en oxygène d'un PSA azote est très fortement variable dans le temps.

L'homme de l'art sait que pour qu'un PSA azote sur charbon fonctionne correctement, il faut que le passage de la pression d'équilibrage à la pression atmosphérique se fasse en moins de cinq secondes et, de  
10 préférence, en moins de trois secondes. Dans le cas du schéma proposé, cela signifie que le réservoir-tampon de gaz résiduaire devrait être de grande taille pour éviter de freiner la dépressurisation de la bouteille. Sa taille doit également être telle que la pression en fin de régénération soit  
15 proche de la pression atmosphérique pour assurer un bon niveau de régénération de l'adsorbant.

En pratique, ces conditions sont impossibles à réaliser économiquement.

Dans le domaine de la production d'hydrogène pur, EP-A-0.241.313 divulgue un procédé comprenant une première étape de  
20 séparation par perméation, suivie d'une deuxième étape de séparation par adsorption, le perméat de la première étape étant envoyé à un PSA dont le résiduaire est recyclé et mélangé avec le gaz à traiter. Or, ce procédé ne servirait pas à la production d'azote ultra-pur, à partir d'un mélange d'azote et d'oxygène, car l'azote "permée" moins que l'oxygène.

25 L'invention a pour but de produire de l'azote à pureté élevée d'une façon plus économique que les procédés non cryogéniques.

En examinant les caractéristiques respectives des procédés de séparation par perméation et par adsorption, on peut dégager quelques observations générales :

30 - la perméation gazeuse est particulièrement performante pour les taux de désoxygénation faibles, c'est-à-dire compris entre 2 et 10 ; elle est favorisée par les pressions de marche élevée et elle s'accommode sans problèmes d'une teneur en humidité substantielle de l'air d'alimentation tout en produisant un gaz très sec ;

- l'adsorption, surtout du type PSA sur charbon actif, est performante pour les taux de désoxygénation moyens, c'est-à-dire compris entre 10 et 200, la performance est optimum pour une pression d'alimentation modérée (8 bar environ) ; l'augmentation de la pression de marche n'apporte pas de gain sensible, une teneur en humidité substantielle de l'air d'alimentation a un effet négatif sur les performances et peut même requérir un pré-traitement de l'air dans les cas extrêmes.

La solution de principe proposée consiste en un traitement d'un mélange gazeux d'alimentation en deux étapes.

A cet effet, le procédé selon l'invention est un procédé de production d'azote à partir d'un mélange gazeux à traiter d'oxygène et d'azote comprenant une première étape de séparation du mélange par perméation gazeuse pour produire un gaz enrichi en azote et un gaz enrichi en oxygène suivie d'une deuxième étape de séparation du gaz enrichi en azote par adsorption d'oxygène,

caractérisé en ce que lorsque l'appareil d'adsorption devient saturé, on envoie une première partie du gaz résiduaire retenu dans l'appareil d'adsorption à l'atmosphère et on recycle une deuxième partie de ce gaz résiduaire à la première étape de séparation.

De préférence, on envoie la première partie du gaz à l'atmosphère avant de recycler la deuxième partie du gaz.

Il est préférable que la première partie du gaz résiduaire soit plus riche en oxygène que la deuxième partie de ce gaz. Si possible, la première partie est plus riche en oxygène que le mélange gazeux à traiter et la deuxième partie est aussi riche, ou moins riche en oxygène que ce mélange gazeux.

Afin de recycler cette deuxième partie du gaz résiduaire, on peut la mélanger avec le mélange gazeux à traiter, de préférence avant une étape préliminaire de compression de ce mélange.

On peut également recycler cette deuxième partie du gaz résiduaire en l'utilisant pour balayer au moins une unité de membranes utilisée pour la première étape de séparation.

Dans un procédé plus complexe, on recycle une première fraction de la deuxième partie du gaz résiduaire comme gaz de balayage et on



recycle une deuxième fraction de la deuxième partie en le mélangeant avec le gaz à traiter.

5 Dans l'un et l'autre cas de recyclage, le résiduaire de l'étape d'adsorption a une teneur en oxygène qui varie périodiquement au cours du temps, par conséquent le débit d'alimentation de la membrane, qui est formé d'un mélange d'air et de résiduaire, aura une teneur en oxygène qui variera périodiquement au cours du temps. De même, le débit du non-perméat produit par la membrane aura une teneur en oxygène variable périodiquement au cours du temps, si ce débit est maintenu constant. On  
10 pourra avantageusement prévoir une étape d'analyse de la pureté du non-perméat, et faire varier le débit de soutirage afin de maintenir cette pureté constante. Plus avantageusement encore, on pourra prévoir une étape de retardement de l'introduction du non-perméat vers le PSA en cherchant à faire coïncider l'instant où la teneur en oxygène de ce gaz est maximale et  
15 l'instant où une bouteille d'adsorption fraîchement régénérée est mise en service.

Suivant d'autres caractéristiques, le taux de désoxygénation du gaz enrichi en azote est compris entre 2 et 20 et de préférence entre 4 et 10. On peut prévoir une étape de refroidissement du gaz enrichi en azote entre  
20 les étapes de perméation gazeuse et d'adsorption, afin d'optimiser les températures de traitement pour les deux étapes de séparation.

L'invention a également pour objet une installation de production d'azote à partir d'un mélange gazeux d'oxygène et d'azote à traiter comprenant :

- 25 - un premier appareil de séparation par perméation ;
- un deuxième appareil de séparation par adsorption ;
- des moyens pour envoyer le mélange à traiter au premier appareil ;
- des moyens pour envoyer le non-perméat du premier appareil  
30 au deuxième appareil ;
- des moyens pour évacuer un gaz résiduaire du deuxième appareil,

caractérisée en ce qu'elle comprend des moyens pour envoyer une première partie du gaz résiduaire à l'atmosphère,

et des moyens pour recycler une deuxième partie du gaz résiduaire au premier appareil.

5 L'installation peut comprendre des moyens pour mélanger la deuxième partie avec le mélange à traiter, des moyens pour envoyer la deuxième partie en contre-courant au côté de perméation d'au moins une unité de membrane du premier appareil pour servir de gaz de balayage, ou les deux.

10 Dans le cas où la deuxième partie du gaz résiduaire sert de gaz de balayage et est aussi mélangé avec le mélange à traiter, il est préférable de prévoir des moyens pour envoyer une première fraction de la deuxième partie pour servir de gaz de balayage et des moyens pour envoyer une deuxième fraction de cette deuxième partie pour être mélangée avec le gaz à traiter, la première fraction étant plus riche en oxygène que la deuxième.

15 Préférentiellement, l'installation comprend un moyen de refroidissement du gaz enrichi en azote entre le premier et le deuxième appareil. L'installation est construite de façon avantageuse pour que le temps de parcours d'une molécule de la deuxième partie du gaz résiduaire entre la sortie de l'appareil d'adsorption et l'entrée dudit appareil soit en moyenne égal à un temps de demi-cycle dudit appareil, diminué d'un temps  
20 d'équilibrage et d'un temps de mise à l'atmosphère de la première partie du gaz résiduaire.

Plusieurs exemples de mise en oeuvre de l'invention vont maintenant être décrits en regard des dessins annexés, sur lesquels :

25 - les figures 1 à 7 représentent schématiquement des installations de production d'azote à haute pureté conformes à l'invention.

L'installation de production d'azote représentée à la figure 1 permet de produire 50 Nm<sup>3</sup> par heure d'azote contenant moins de 0,05 % d'oxygène. L'installation comprend essentiellement un compresseur d'air 1, des filtres à coalescence 3, un filtre à charbon actif 5, un moyen de chauffage 7, une unité de membrane 9 et un PSA A, B, équipé de deux  
30 adsorbants garnis de charbon actif à effet cinétique.

Après une étape de pré-filtrage (non illustrée), l'air est comprimé par un compresseur du type à vis lubrifiée à une pression de 8 à 13 bar. L'air est ensuite déshuilé dans une chaîne classique comportant des filtres à  
35 coalescence 3 et un filtre à charbon actif ; il est réchauffé à une température

optimale pour la perméation gazeuse (de 30 à 70°C selon les cas) par un moyen de chauffage 7. Dans cet exemple, l'air est réchauffé électriquement. Il pourrait également être réchauffé par récupération directe ou indirecte de chaleur de compression ou par vapeur.

5 L'air est ensuite partiellement désoxygéné dans une unité de membranes 9, avec un taux de désoxygénation entre 4 et 7. Cette unité de membranes 9 comporte un module à fibres creuses, par exemple. Le perméat de l'unité membranaire est envoyé à l'atmosphère, le non-perméat, (le gaz enrichi en azote), étant envoyé à une vanne 19 pilotée par un  
10 analyseur 23 de manière à fixer la teneur en oxygène du gaz enrichi en azote à un niveau déterminé (10 % d'oxygène, par exemple). Ce gaz est simultanément séché par l'unité de membrane, et il est donc disponible à une teneur en humidité inférieure à 10 ppm. Sa pression est comprise entre 7 et 12 bar et sa température entre 30 et 60°C. L'air est ramené à une  
15 température voisine de l'ambiante ou inférieure avant la deuxième étape.

Dans une deuxième étape de séparation par adsorption, l'air est ramené à une température de 20°C environ puis désoxygéné par adsorption dans un PSA équipé de deux adsorbents (A, B) garnis de charbon actif, tel que décrit en EP-A-554.805, par exemple.

20 Le PSA fonctionne typiquement avec un temps de cycle de 60 secondes, voisin des temps de cycle pour les PSA alimentés par l'air. L'azote est produit à une pureté variable et est donc stocké dans un réservoir-tampon 17 avant d'être envoyé au client.

Pendant le cycle, l'adsorbent qui reçoit le gaz enrichi en azote  
25 devient de plus en plus chargé en oxygène jusqu'au point où le gaz produit par le PSA commence à s'enrichir en oxygène. A ce moment, on ferme les vannes de sortie du PSA et on commence la phase d'équilibrage, ce qui a pour effet de réduire la pression de l'adsorbent de 8 à 4,5 bar, le gaz résiduaire enrichi en oxygène sort ensuite du PSA et, pendant une première  
30 période de dépressurisation d'environ 3 secondes, ce gaz résiduaire passe à travers la vanne ouverte 13 dans un silencieux 15 pour être ensuite envoyé à l'atmosphère. On continue de dépressuriser en envoyant le gaz résiduaire à l'atmosphère jusqu'à ce que sa pureté en oxygène devienne inférieure à celle de l'air ambiant et alors, on ferme la vanne 13 contrôlée  
35 par une minuterie et on ouvre la vanne 11 pour recycler le résiduaire à

l'aspiration du compresseur 1 pour qu'il se mélange avec l'air à séparer. Il est avantageux d'interrompre le recyclage de résiduaire avant la fin de la phase de dépressurisation en fermant la vanne de sortie de l'adsorbeur de façon à conserver l'azote relativement pur dans l'adsorbeur.

5           La Demanderesse a constaté lors de l'analyse que la composition du gaz résiduaire mis à l'air au cours de la phase de dépressurisation était initialement riche en oxygène, de l'ordre de 30 % par exemple, et qu'ensuite cette teneur en oxygène baisse pour atteindre des valeurs inférieures à 1 % en fin de dépressurisation. La Demanderesse a donc décidé de diviser ce  
10 gaz résiduaire en deux parties en utilisant une minuterie, la première à une pureté en oxygène supérieure à celle de l'air, et donc à rejeter, et la seconde, qui la suit, à une pureté inférieure à celle de l'air, cette deuxième partie étant donc recyclée dans l'installation de séparation.

15           On constate également que le débit horaire instantané de gaz résiduaire de dépressurisation est très élevé pendant les premières secondes et sensiblement plus faible pendant le reste de la phase.

20           Ce recyclage de la deuxième partie du gaz résiduaire a évidemment un effet de faire varier la teneur en oxygène du gaz d'alimentation ou du gaz de balayage de l'unité de membrane, puisque la  
20 teneur en oxygène de la deuxième partie du résiduaire est cycliquement variable.

25           Or, de son côté, le PSA azote est plus apte à traiter un gaz d'alimentation impur en début de phase de production quand les bouteilles viennent d'être régénérées qu'en fin de phase de production (quand le front d'oxygène a tendance à sortir). La Demanderesse prévoit donc un moyen  
25 pour assurer que le gaz enrichi en azote le plus impur arrive au PSA en début de phase de production du cycle PSA. Ainsi, on choisit le temps de parcours d'une molécule de la deuxième partie du gaz résiduaire entre la sortie et l'entrée de l'appareil d'adsorption pour être en moyenne égal au  
30 temps de demi-cycle de l'appareil diminué du temps d'équilibrage et du temps de mise à l'atmosphère de la première partie du gaz résiduaire. Evidemment, la vitesse des molécules varie avec le temps, celles sortant en dernier de l'appareil le faisant plus lentement.

On voit à la figure 2 que la pureté de ce gaz enrichi en azote peut être également contrôlée indirectement par un limiteur de débit 19A qui fixe le débit soutiré.

5 Or, comme on le voit à la figure 3, il n'est pas impératif de contrôler la pureté du gaz enrichi en azote produit par l'unité de membrane 9. Le débit soutiré de la membrane dans ce schéma est fixé en moyenne par une plaque à orifices 19B, de sorte que le débit varie cycliquement entre deux valeurs extrêmes fixées par les variations de pression à l'entrée du PSA (A, B).

10 Les figures 4 à 6 reprennent les figures 1 à 3 avec l'adjonction d'une capacité intermédiaire 21 destinée à introduire le temps de retard nécessaire à la synchronisation entre la teneur en sortie de membrane en oxygène du gaz enrichi en azote en sortie de l'unité de membrane 9 et le cycle PSA (A, B). Cette capacité 21 qui assure le temps de retard calculé au  
15 gaz enrichi en azote alimentant le PSA n'assure pas une homogénéisation de ce gaz. La capacité est réalisée par une longueur de tuyauterie, qui assure en même temps un refroidissement du gaz par contact avec l'atmosphère. Or, cette capacité 21 pourrait également être un récipient muni de chicanes internes.

20 Dans la variante de la figure 7, on voit qu'au lieu de recycler la deuxième partie du gaz résiduaire à l'aspiration du compresseur 1, cette deuxième partie a pour fonction de balayer le côté perméat de l'unité de membrane 9. Ce balayage a pour effet de réduire la pression partielle de l'oxygène du côté perméat de l'unité de membrane et donc de faciliter la  
25 séparation, étant donné que la deuxième partie du gaz résiduaire contient une faible teneur en oxygène (typiquement inférieure à 10 %).

Les teneurs de cette deuxième partie vont néanmoins varier cycliquement, d'où une légère variation de teneur du gaz enrichi en azote produit par l'unité de membranes 9 pendant la fin de la phase de  
30 dépressurisation.

On pourrait concevoir des situations où l'unité de membrane 9 est remplacée par une pluralité d'unités de membranes. Dans ce cas, le gaz résiduaire pourrait être utilisé pour balayer une ou quelques-unes de ces unités.

Il est clair que l'on pourrait diviser la deuxième partie du gaz résiduaire en deux parties afin de mélanger une fraction au gaz à traiter, la fraction restante étant utilisée comme gaz de balayage. Cette disposition est indiquée à la figure 7 en lignes pointillées. Dans ce cas, on choisirait d'envoyer une première fraction plus riche en oxygène et à débit plus élevé par la conduite 17A pour être mélangée avec le gaz à traiter et une deuxième fraction moins riche en oxygène et à débit faible par la conduite 17B, pour servir de gaz de balayage. Comme la teneur en oxygène et le débit de la deuxième partie du gaz résiduaire diminuent avec le temps, de préférence, la première fraction est celle qui sort d'abord de l'adsorbent, suivie de la deuxième fraction, la division étant réglée par une minuterie.

Alors que l'on prévoit ici de diviser la première et la deuxième partie du gaz résiduaire en utilisant une minuterie pour rejeter la partie qui sort d'abord du PSA et pour recycler celle qui sort ensuite, on pourrait diviser les parties d'une autre manière. Dans la variante de la figure 7, on voit que la conduite 17B est partiellement fermée par un orifice calibré 12. De cette façon, la partie majeure du gaz résiduaire (la première partie) passe au silencieux 15 qui présente de faibles pertes de charge. En même temps, une partie mineure (la deuxième partie) traverse l'orifice calibré 12 pour être recyclée.

Bien que l'appareil d'adsorption décrit ici soit un appareil du type PSA, on pourrait envisager l'usage d'un appareil du type TSA (Temperature Swing Adsorption).

Afin de maximiser la quantité d'azote envoyée à l'étape de séparation par adsorption, on pourrait utiliser au moins deux unités de membranes pour effectuer la séparation par perméation du mélange gazeux, le perméat de la première unité étant envoyé à la deuxième unité et le non-perméat de celle-ci étant mélangé avec le non-perméat de la première unité avant d'être introduit dans le système d'adsorption.

### REVENDECATIONS

1. Procédé de production d'azote à partir d'un mélange gazeux à traiter d'oxygène et d'azote comprenant une première étape de séparation du mélange par perméation gazeuse, dans au moins une unité de membranes (9) pour produire un gaz enrichi en azote et un gaz enrichi en oxygène, suivie d'une deuxième étape de séparation du gaz enrichi en azote par adsorption d'oxygène dans un appareil d'adsorption (A, B),

caractérisé en ce que, afin de dépressuriser l'appareil d'adsorption saturé, on envoie une première partie du gaz résiduaire retenu dans l'appareil d'adsorption à l'atmosphère et on recycle une deuxième partie de ce gaz résiduaire à la première étape de séparation.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel on envoie ladite première partie du gaz résiduaire à l'atmosphère avant de recycler la deuxième partie à la première étape de séparation.

3. Procédé selon la revendication 1 dans lequel on envoie ladite première partie du gaz résiduaire à l'atmosphère en même temps que l'on recycle la deuxième partie du gaz résiduaire.

4. Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3, dans lequel la première partie du gaz résiduaire est plus riche en oxygène que la deuxième partie du gaz résiduaire.

5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel la première partie du gaz résiduaire présente une teneur en oxygène supérieure à celle du mélange à traiter et la deuxième partie du gaz résiduaire présente une teneur en oxygène inférieure à celle du mélange à traiter.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel on recycle au moins une fraction de la deuxième partie du gaz résiduaire en la mélangeant avec le mélange à traiter.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel on recycle au moins une fraction de la deuxième partie en l'utilisant pour balayer au moins une unité de membrane (9).

8. Procédé selon les revendications 6 et 7, dans lequel on recycle une première fraction de la deuxième partie du gaz résiduaire en le mélangeant avec le mélange à traiter et une deuxième fraction de la deuxième partie du gaz résiduaire en l'utilisant pour balayer au moins une unité de membranes.

9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel la première fraction est plus riche en oxygène que la deuxième fraction.

5 10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dépendante de la revendication 5, dans lequel le temps de parcours d'une molécule de la deuxième partie du gaz résiduaire entre la sortie de l'appareil d'adsorption (A, B) et l'entrée dudit appareil est en moyenne égal à un temps de demi-cycle dudit appareil, diminué d'un temps d'équilibrage et d'un temps de mise à l'atmosphère de la première partie du gaz résiduaire.

10 11. Procédé selon l'une des revendications précédentes comprenant une étape de refroidissement (19) du gaz enrichi en azote entre les étapes de perméation gazeuse et d'adsorption.

12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le taux de désoxygénation du gaz enrichi en azote est entre 2 et 20.

15 13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel le taux de désoxygénation du gaz enrichi en azote est entre 4 et 10.

14. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel on interrompt le recyclage de la deuxième partie du gaz résiduaire avant que l'adsorbeur (A, B) soit complètement dépressurisé.

20 15. Installation de production d'azote à partir d'un mélange gazeux d'oxygène et d'azote à traiter comprenant

- un premier appareil de séparation par perméation (9) ;
- un deuxième appareil de séparation par adsorption (A,B) ;
- des moyens pour envoyer le mélange à traiter au premier appareil ;
- 25 - des moyens pour envoyer un gaz enrichi en azote du premier appareil au deuxième appareil ;
- des moyens (11, 13, 15) pour évacuer un gaz résiduaire du deuxième appareil,

30 caractérisée en ce qu'elle comprend des moyens (13, 15) pour envoyer une première partie du gaz résiduaire à l'atmosphère, et des moyens (11, 17) pour recycler une deuxième partie du gaz résiduaire au premier appareil (9).

16. Installation selon la revendication 15, comprenant des moyens (11, 17) pour mélanger la deuxième partie avec le mélange à traiter.



17. Installation selon l'une des revendications 15 et 16 comprenant des moyens (17) pour envoyer la deuxième partie du gaz résiduaire au côté de perméation en contre-courant d'au moins une unité de membrane (9) du premier appareil pour servir de gaz de balayage.

5           18. Installation selon l'une des revendications 15 à 17 comprenant un moyen de refroidissement (21) pour refroidir le gaz enrichi en azote passant du premier au deuxième appareil.

10           19. Installation selon l'une des revendications 15 à 18 dans laquelle le temps de parcours d'une molécule de la deuxième partie du gaz résiduaire entre la sortie de l'appareil d'adsorption et l'entrée dudit appareil soit en moyenne égal à un temps de demi-cycle dudit appareil, diminué d'un temps d'équilibrage et d'un temps de mise à l'atmosphère de la première partie du gaz résiduaire.

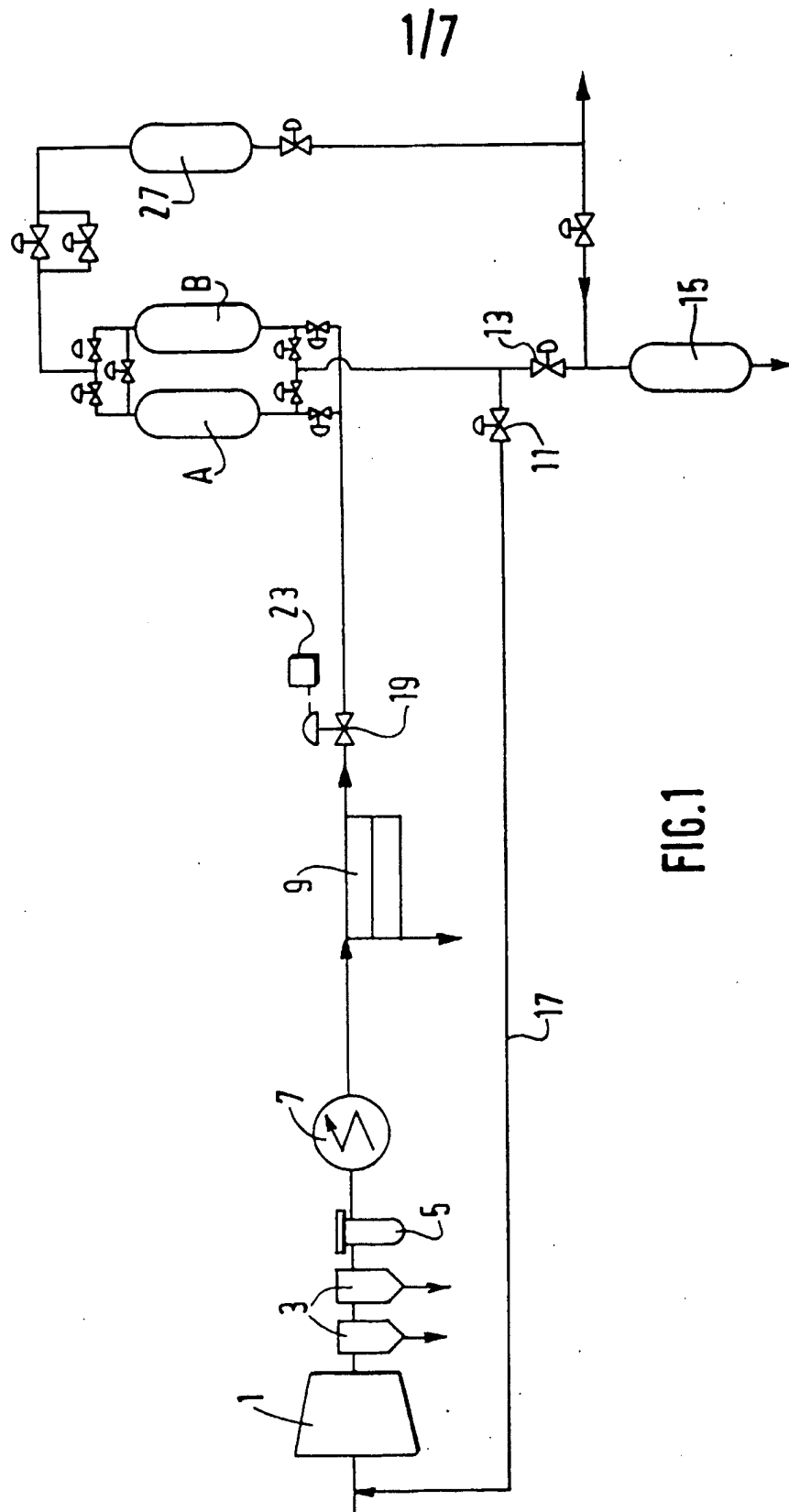
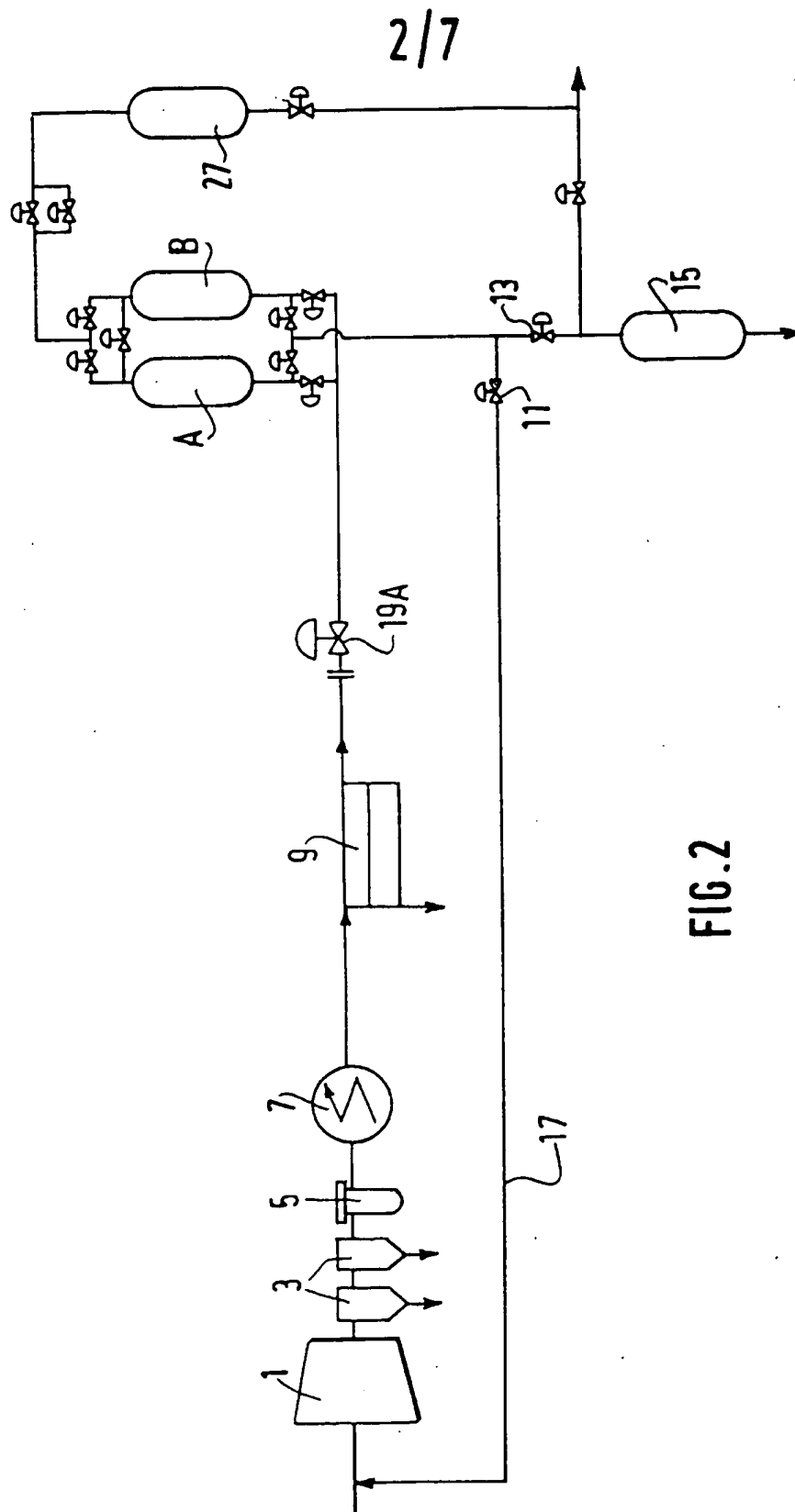


FIG.1



3/7

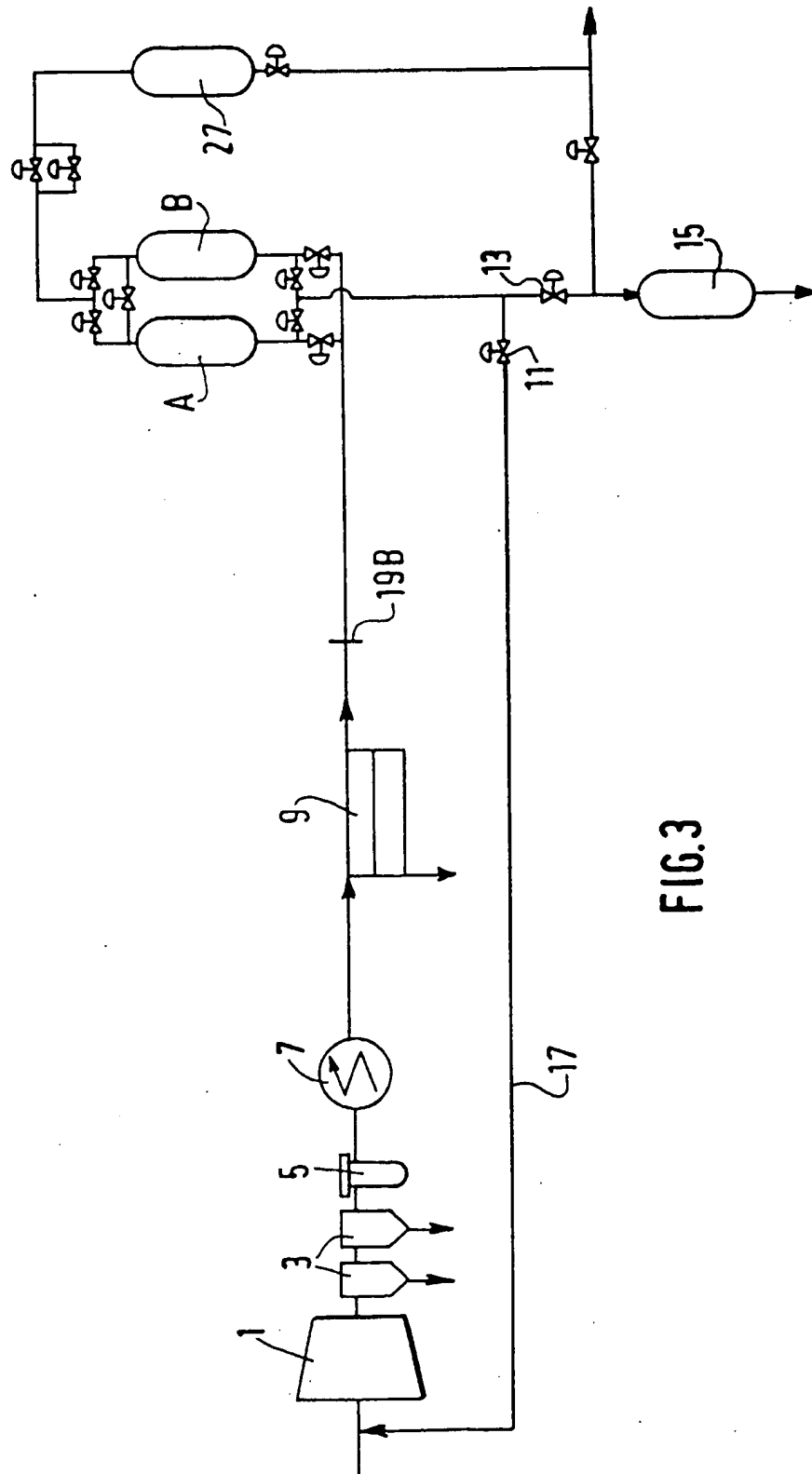


FIG. 3

4/7

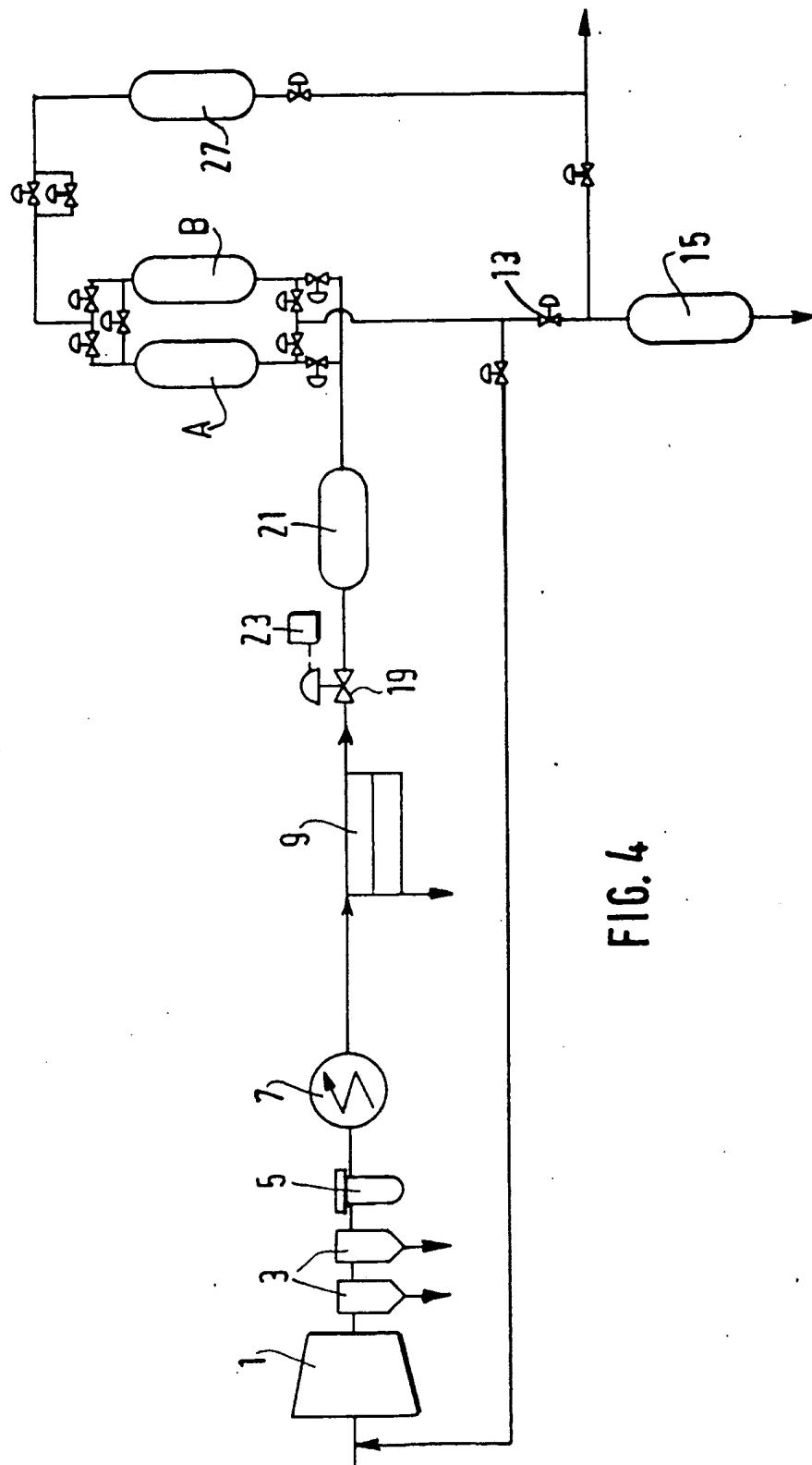


FIG. 4

5/7

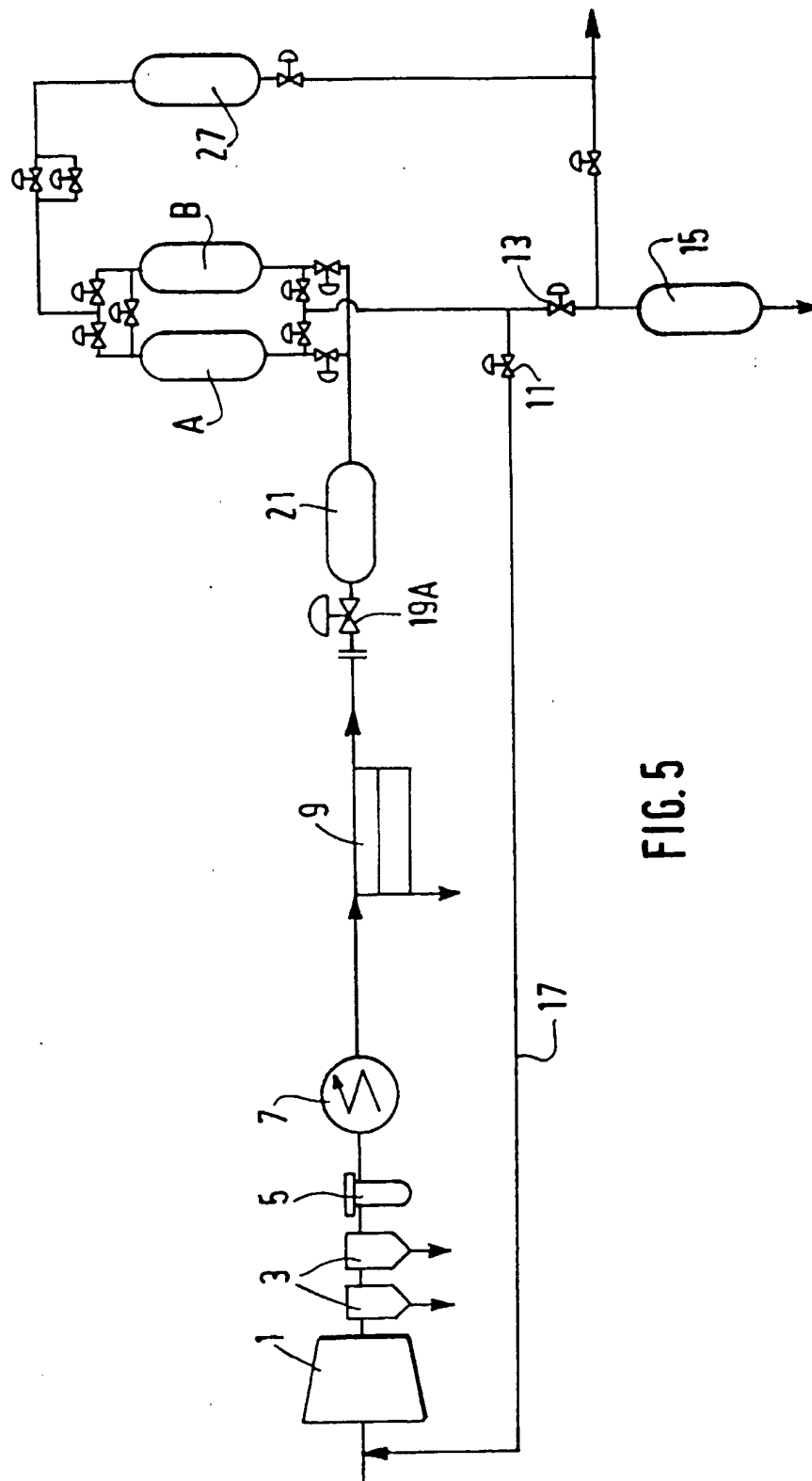


FIG. 5

6/7

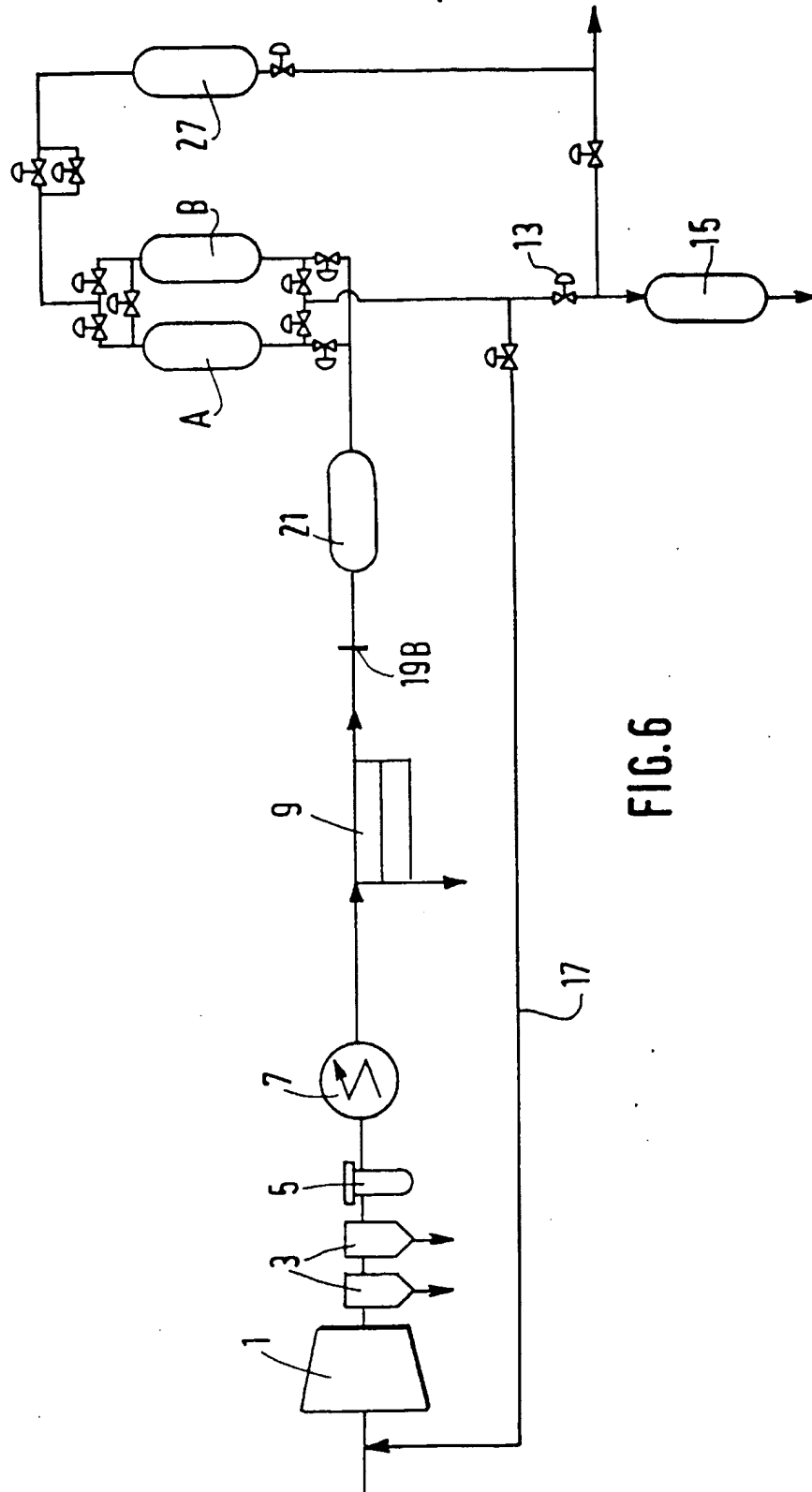


FIG. 6





RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

2722114

N° d'enregistrement  
nationalFA 502326  
FR 9408450

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP-A-0 266 745 (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS INC.) * page 4, ligne 29 - ligne 54; figure 2; exemple 5; tableau 7 *	1-3,6, 15,16
X	EP-A-0 411 254 (UNION CARBIDE INDUSTRIAL GASES TECHNOLOGY CORP.) * colonne 5, ligne 44 - colonne 6, ligne 20; figure 3 *	1,7,15, 17
A,D	EP-A-0 241 313 (UNION CARBIDE CORP.) * colonne 5, ligne 16 - colonne 9, ligne 49 * * colonne 12, ligne 48 - ligne 57; revendications 1-23; figure 1 *	1-3,6,8, 15,16
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		B01D
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
29 Mars 1995		Eijkenboom, A
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande I : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 1503 Q1.2 (P04C13)